

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-114894

(P2002-114894A)

(43) 公開日 平成14年4月16日 (2002.4.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	4 F 0 7 1
B 2 9 C 41/24		B 2 9 C 41/24	4 F 2 0 5
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
5/136		5/136	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-89622(P2001-89622)

(22) 出願日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(31) 優先権主張番号 特願2000-230782(P2000-230782)

(32) 優先日 平成12年7月31日 (2000.7.31)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 岡本 敏

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(72) 発明者 平川 学

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

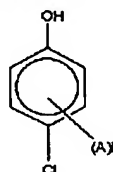
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族液晶ポリエステル溶液組成物およびフィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 取り扱いが容易な溶媒を用いた芳香族液晶ポリエステル溶液組成物、該組成物を用いてなる異方性の少ないフィルム、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 〔1〕 溶媒100重量部と、芳香族液晶ポリエステル0.5～100重量部とを含有する芳香族液晶ポリエステル溶液組成物であって、該溶媒が式 (I) で表される塩素置換フェノール化合物を含有する芳香族液晶ポリエステル溶液組成物。



(I) (式中、Aは、ハロゲン原子等を、iは0～4を示す) 〔2〕 上記〔1〕の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物から溶媒を除去して得られる芳香族液晶ポリエステルフィルム。〔3〕 上記〔1〕の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物を支持基板上に流延し、該溶液組成物から

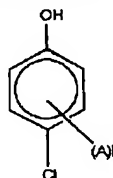
溶媒を除去する芳香族液晶ポリエステルフィルムの製造方法。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶媒100重量部と、芳香族液晶ポリエステル0.5～100重量部とを含有する芳香族液晶ポリエステル溶液組成物であって、該溶媒が下記一般式

(I) で表される塩素置換フェノール化合物を含有することを特徴とする芳香族液晶ポリエステル溶液組成物。



(I) (式中、Aは、アルキル基、ハロゲン原子またはハロゲン化アルキル基を、iは0～4の整数値を示す。iが2以上の場合、複数あるAは同一でも異なってもよい。)

【請求項2】 式(I)のiが1以上でAが全て塩素原子であることを特徴とする請求項1記載の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物。

【請求項3】 式(I)のiが0であることを特徴とする請求項1記載の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物。

【請求項4】 芳香族液晶ポリエステルが、p-ヒドロキシ安息香酸に由来する繰り返し構造単位30～80mol%、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールAおよびビスフェノールSからなる群から選ばれた一種または二種以上の化合物に由来する繰り返し構造単位10～35mol%、並びにテレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸からなる群から選ばれた一種または二種以上の化合物に由来する繰り返し構造単位10～35mol%から実質的になることを特徴する請求項1～3のいずれかに記載の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物。

【請求項5】 テレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸からなる群から選ばれた一種または二種以上の化合物に由来する繰り返し構造単位の合計モル数を1としたとき、イソフタル酸に由来する繰り返し単位が0.5モル以上であることを特徴とする請求項4記載の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物から溶媒を除去して得られることを特徴とする芳香族液晶ポリエステルフィルム。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかに記載の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物を支持基板上に流延し、該溶液組成物から溶媒を除去することを特徴とする芳香族液晶ポリエステルフィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、芳香族液晶ポリエステル溶液組成物、芳香族液晶ポリエステルフィルムおよびその製造方法に関する

【0002】

【従来の技術】 芳香族液晶ポリエステルは、優れた高周波特性、低吸湿性を示すことから、エレクトロニクス基板材料としての応用に期待が集まりつつある。従来提案されている押し出し成形による芳香族液晶ポリエステルから得られる芳香族液晶ポリエステルフィルムは概して、液晶ポリエステルが押し出し方向に著しく配向する特性があるため、縦方向（流れ方向）の力学的物性に比べて、横方向のそれが弱い、すなわち異方性が大きいという欠点があった。異方性の小さい芳香族液晶ポリエステルのフィルムを得る方法として、溶媒に芳香族液晶ポリエステルを溶解させて溶液組成物を調製し、該溶液組成物を流延し、流延物から溶媒を蒸発させて芳香族液晶ポリエステルのフィルムを得る方法が知られている。芳香族液晶ポリエステルを実質的に溶解できる溶媒が少なく、溶媒としては、トリフルオロ酢酸（特開昭62-64832号公報）、テトラフルオロフェノール等（特開平8-281817号公報）に限られていた。

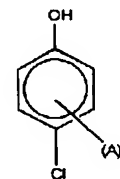
【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながらこれらの溶媒は、腐食性が強い等のため取り扱いが必ずしも容易でないという問題点があった。本発明の目的は、取り扱いが容易な溶媒を用いた芳香族液晶ポリエステル溶液組成物、該組成物を用いてなる異方性の少ないフィルム、およびその製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討した結果、特定の塩素置換フェノール化合物を含有する溶媒に特定量の芳香族液晶ポリエステルを溶解させることができ、該溶液を流延した後、溶媒を除去させることにより、上記目的を達成できることを見出し本発明に至った。

【0005】 すなわち本発明は、〔1〕 溶媒100重量部と、芳香族液晶ポリエステル0.5～100重量部とを含有する芳香族液晶ポリエステル溶液組成物であって、該溶媒が下記一般式(I)で表される塩素置換フェノール化合物を含有する芳香族液晶ポリエステル溶液組成物に係るものである。



(I) (式中、Aは、アルキル基、ハロゲン原子またはハロゲン化アルキル基を、iは0～4の整数値を示す。iが2以上の場合、複数あるAは同一でも異なってもよい。)

また本発明は、〔2〕 上記〔1〕の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物から溶媒を除去して得られる芳香族液晶

(3)

3  
 ポリエステルフィルムに係るものである。さらに本発明は、〔3〕上記〔1〕の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物を支持基板上に流延し、該溶液組成物から溶媒を除去する芳香族液晶ポリエステルフィルムの製造方法に係るものである。ここで本明細書において用いられる用語の「フィルム」は、シート状の極薄のフィルムから肉厚のフィルムを含有するもので、シート状のみならず、瓶状の容器形態などを含有するものである。

【0006】

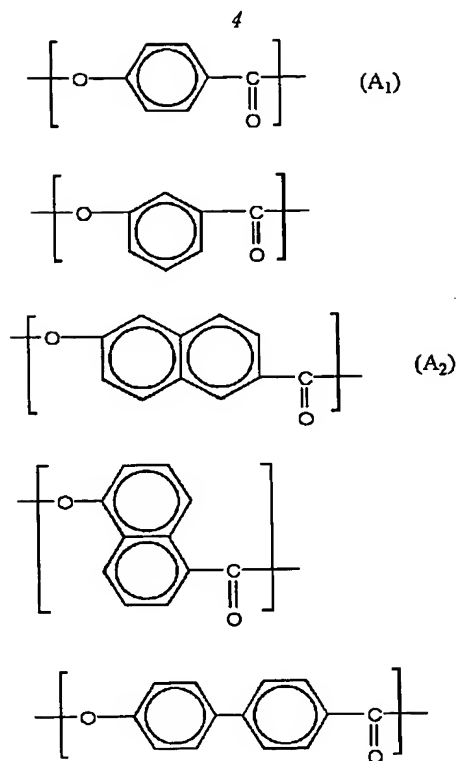
【発明の実施の形態】本発明において用いられる芳香族液晶ポリエステルは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルであり、例えば、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸との組み合わせからなるもの、異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸からなるもの、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとの組み合わせからなるもの、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させたもの、等が挙げられ、400℃以下の温度で異方性溶融体を形成するものである。なお合成原料としては、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール及び芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、それらのエステル形成性誘導体を使用されることもある。

【0007】カルボン酸のエステル形成性誘導体としては、例えばカルボキシル基が酸塩化物、酸無水物などの反応活性が高くポリエステルを生成する反応を促進するような誘導体となっているもの、カルボキシル基がアルコール類やエチレングリコール等のエステルであって、エステル交換反応によりポリエステルを生成するような誘導体となっているものが挙げられる。またフェノール性水酸基のエステル形成性誘導体としては、例えばフェノール性水酸基がカルボン酸類とのエステルであって、エステル交換反応によりポリエステルを生成するような誘導体となっているものが挙げられる。

【0008】また、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオールおよび芳香族ヒドロキシカルボン酸は、エステル形成性を阻害しない限りにおいて、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基などで置換されていてもよい。

【0009】本発明に使用する芳香族液晶ポリエステルの繰返し構造単位としては、下記のを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

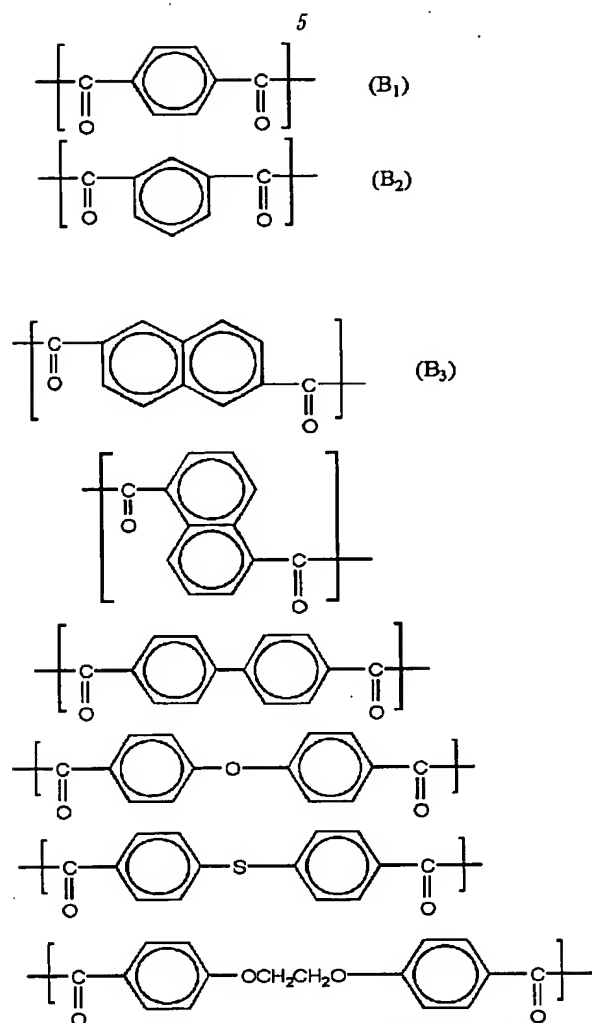
【0010】芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し構造単位：



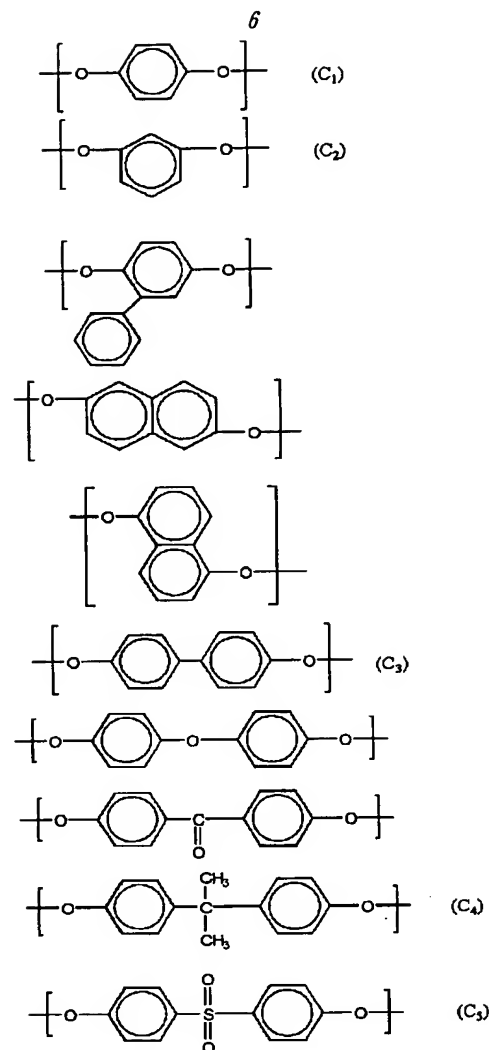
【0011】芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位：

40

(4)



【0012】芳香族ジオールに由来する繰り返し構造単位：



30 上記芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する構造単位、芳香族ジカルボン酸に由来する構造単位、芳香族ジオールに由来する構造単位は、芳香環上にハロゲン原子、アルキル基、アリール基等の置換基を有していてもよい。ここに、アルキル基としては炭素数1～10のアルキル基が好ましく、アリール基としては炭素数6～20のアリール基が好ましい。

【0013】耐熱性、機械物性のバランスから芳香族液晶ポリエステルは、前記A<sub>1</sub>式で表される繰り返し構造単位を少なくとも30モル%含むものが好ましい。具体的には繰り返し構造単位の組み合わせが下式(a)～(f)のものが好ましい。

(a) : (A<sub>1</sub>)、(B<sub>2</sub>)または(B<sub>1</sub>)と(B<sub>2</sub>)の混合物、(C<sub>3</sub>)

(b) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、(C<sub>3</sub>)の一部または全部を(C<sub>1</sub>)に置き換えたもの

(c) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、(C<sub>3</sub>)の一部または全部を(C<sub>2</sub>)に置き換えたもの

50 (d) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおい

(5)

7

て、(C<sub>3</sub>)の一部または全部を(C<sub>4</sub>)に置き換えたもの

(e) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、(C<sub>3</sub>)の一部または全部を(C<sub>4</sub>)と(C<sub>5</sub>)の混合物に置き換えたもの

(f) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、(A<sub>1</sub>)の一部を(A<sub>2</sub>)に置き換えたもの

【0014】また、本発明に用いる芳香族ポリエステルとしては、液晶性発現の点で、p-ヒドロキシ安息香酸に由来する繰り返し構造単位(A<sub>1</sub>) 30~80mol%、ヒドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールAおよびビスフェノールSからなる群から選ばれた一種または二種以上の化合物に由来する繰り返し構造単位(順に、(C<sub>1</sub>),

(C<sub>2</sub>), (C<sub>3</sub>), (C<sub>4</sub>), (C<sub>5</sub>)) 10~35mol%、並びにテレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸からなる群から選ばれた一種または二種以上の化合物に由来する繰り返し構造単位(順に、(B<sub>1</sub>), (B<sub>2</sub>), (B<sub>3</sub>)) 10~35mol%から実質的になることが好ましい。

【0015】中でも、テレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸からなる群から選ばれた一種または二種以上の化合物に由来する繰り返し構造単位の合計モル数を1としたとき、イソフタル酸に由来する繰り返し単位が0.5モル以上であることが、溶解性向上の観点から好ましく、0.8モル以上であることがさらに好ましい。

【0016】本発明に用いる芳香族液晶ポリエステル合成方法としては、公知の方法を採用することができる。例えば、特公昭47-47870号公報、特公昭63-3888号公報に記載の方法等が挙げられる。

【0017】本発明の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物に用いる溶媒は、上記式(I)で表される塩素置換フェノール化合物を溶媒の成分として含むものである。該化合物の量は、溶媒全体の量に対して通常10重量%~100重量%である。該溶媒を用いると、常温または加熱下に芳香族液晶ポリエステルの溶解することができる。芳香族液晶ポリエステルの比較的低温で溶解できることから、これら塩素置換フェノール化合物は、30重量%以上が好ましく、50重量%以上がより好ましく、60重量%以上がさらに好ましく、70重量%以上が特に好ましい。溶媒として、該塩素置換フェノール化合物が実質的に100重量%のものを用いることは、溶媒の他の成分と混合する必要がなく、簡便である点で好ましい。

【0018】式(I)中、Aは、アルキル基、ハロゲン原子またはハロゲン化アルキル基を示す。iは0以上4以下の整数値を示す。iが2以上の場合、複数あるAは同一でも異なってもよいが、同一であることが好ましい。

【0019】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素

8

原子、臭素原子、よう素原子があげられる。溶解性の点からは、フッ素原子、塩素原子が好ましく、さらに塩素原子がコストと溶解性のバランスの点から好ましい。ハロゲン原子が塩素原子のものとしては、例えば、4-クロロフェノール、2, 4-ジクロロフェノール、3, 4-ジクロロフェノール、2, 4, 5-トリクロロフェノール、2, 4, 6-トリクロロフェノール、ペンタクロロフェノールが挙げられる。ハロゲン原子がフッ素原子のものとしては、例えば、4-クロロ-2-フルオロフェノール、4-クロロ-3-フルオロフェノールなどがあげられる。ハロゲン原子が臭素原子のものとしては、例えば、4-クロロ-2-ブロモフェノールなどが挙げられ、ヨウ素原子のものとしては、例えば、4-クロロ-2-ヨードフェノールが挙げられる。

【0020】アルキル基としては、炭素数は、通常1~4程度であり、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-プロピル基、t-ブチル基が挙げられる。アルキル基が置換したものである、例えば、4-クロロ-m-クレゾール、4-クロロ-o-クレゾール等が挙げられる。

【0021】ハロゲン化アルキル基は、アルキル基の水素原子が一つ以上のハロゲン原子で置換された基であり、該アルキル基は炭素数は、通常1~4程度であり、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-プロピル基、t-ブチル基が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子があげられる。ハロゲン化アルキル基としては例えば、トリハロゲン化メチル基、ジハロゲン化メチル基、モノハロゲン化メチル基、ハロゲン化エチル基等が挙げられ中でもトリハロゲン化メチル基が好ましく、トリフルオロメチル基が、入手性の観点から好ましい。トリフルオロメチル基で置換されたものとしては、例えば、4-クロロ-2-トリフルオロメチルフェノール、4-クロロ-2-ペンタフルオロエチルフェノールがあげられる。

【0022】アルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子のうち2種以上が置換したもののものとしては、例えば、4-クロロ-3-フルオロ-2-メチルフェノールが挙げられる。

【0023】また、これらの中で、式(I)の置換基全てが塩素原子であるもの、即ち、式(I)のiが1以上でAが全て塩素原子であるもの；式(I)のiが0であるもの；が価格と入手性の点で好ましい。具体的には、4-クロロフェノール、2, 4-ジクロロフェノール、3, 4-ジクロロフェノール、2, 4, 5-トリクロロフェノール、2, 4, 6-トリクロロフェノール、ペンタクロロフェノールが挙げられ、4-クロロフェノールが特に好ましい。

【0024】塩素置換フェノール化合物以外に溶媒に含まれる成分としては、溶液の保存時または後述の流延時

(6)

9

に芳香族液晶ポリエステルを析出させるものでなければ特に限定されないが、 $\alpha$ -ジクロロベンゼン、クロロホルム、塩化メチレン、テトラクロロエタン等の塩素化合物が、溶解性を妨げない点から好ましい。

【0025】芳香族液晶ポリエステルは、溶媒100重量部に対して、0.5～100重量部である。0.5重量部未満だと溶液粘度が低すぎて均一に塗工できないことがある。作業性あるいは経済性の観点から1～50重量部の範囲が好ましく、2～10重量部の範囲がより好ましい。

【0026】本発明の芳香族液晶ポリエステル組成物溶液を必要に応じてフィルターによってろ過し、該溶液中に含まれる微細な異物を除去した後、通常は、テフロン（登録商標）、金属、ガラス等により成る好ましくは表面平坦かつ均一な支持基板上に流延し、その後溶媒を除去した後に、使用した場合には支持基板から剥離することによって、フィルムを得ることができる。得られたフィルムは、必要に応じて熱処理が行われる。溶媒の除去の方法は特に限定されないが、溶媒の蒸発により行なうことが好ましい。溶媒を蒸発させる方法としては、加熱、減圧、通風などの方法が考えられる。中でも生産効率、取り扱い性の点から加熱して蒸発することが好ましく、通風しつつ加熱して蒸発することがさらに好ましい。

【0027】なお本発明の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物または本発明で用いる芳香族液晶ポリエステルフィルムには、本発明の目的を損なわない範囲で、シリカ、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウムなどの無機フィラー、硬化エポキシ樹脂、架橋ベンゾグアナミン樹脂、架橋アクリルポリマーなどの有機フィラー、熱可塑性樹脂、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルエーテル及びその変性物、ポリエーテルイミド等や、熱硬化性樹脂、例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂等、シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの各種添加剤を一種または二種以上を添加することもできる。

【0028】本発明の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物を用いて製造される芳香族液晶ポリエステルフィルムは、高周波特性、低吸湿性などの優れた特性を生かして、近年注目されているビルドアップ工法などにより得られる、半導体パッケージやマザーボード用の多層プリント基板、フレキシブルプリント配線板、テープオートメテッドボンディング用フィルム、その他8ミリビデオテープの基材、業務用デジタルビデオテープの基材、透明導電性（ITO）フィルムの基材、偏光フィルムの基材、各種調理食品用、電子レンジ加熱用の包装フィルム、電磁波シールド用フィルム、抗菌性フィルム、気体分離用フィルム等に用いられる。

【0029】

10

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

## 【0030】合成例1

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、 $p$ -ヒドロキシ安息香酸141g（1.02モル）、4,4'-ジヒドロキシビフェニル63.3g（0.34モル）、イソフタル酸56.5g（0.34モル）及び無水酢酸191g（1.87モル）、を仕込んだ。反応器内を十分に窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下で15分かけて150℃まで昇温し、温度を保持して3時間還流させた。その後、留出する副生酢酸及び未反応の無水酢酸を留去しながら170分かけて320℃まで昇温し、トルクの上昇が認められる時点を反応終了とみなし、内容物を取り出した。得られた固形分は室温まで冷却し、粗粉砕機で粉碎後、窒素雰囲気下250℃で3時間保持し、固層で重合反応を進めた。

【0031】得られた芳香族液晶ポリエステル粉末0.4gを、100kg荷重下、250℃で10分間、島津製作所（株）製フローテスタCFT-500を用いて圧縮成形し、厚さ3mmの円盤状の試験片を得た。この試験片を用いて、ヒューレットパッカード（株）製HP4291A RFインピーダンス/マテリアルアナライザーにより、用いた芳香族液晶ポリエステル粉末の高周波（1GHz）での誘電率2.99及び誘電正接0.012を確認した。また東洋製作所製の恒温恒湿機ADVANTEC AGX型を用いて85℃/85%RH・168時間における吸水率を測定した結果、吸水率は0.1%以下であることを確認した。

## 【0032】実施例1

合成例1により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末0.5gを4-クロロフェノール9.5gに加え、120℃に加熱した結果、完全に溶解し透明な溶液が得られることを確認した。この溶液をガラス基板上に流延し、通風オープン中70℃で1時間溶媒を蒸発させた結果、厚さ30 $\mu$ mの透明なフィルムを得ることができた。簡易分子配向計（王子測定機器製MOA-5012）により、配向パターンを測定した結果、縦方向（分子の流れ方向）MDと、横方向TDの比が1であり、異方性がないことを確認した。

## 【0033】実施例2

合成例1により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末0.1gを4-クロロフェノール6g/1,1,2,2-テトラクロロエタン4gの混合溶媒に加え、100℃に加熱した結果、完全に溶解し透明な溶液が得られることを確認した。この溶液をガラス基板上に流延し、通風オープン中70℃で1時間溶媒を蒸発させた結果、厚さ30 $\mu$ mの透明かつしなやかなフィルムを得ることができた。簡易分子配向計（王子測定機器製MOA-5012）により、配向パターンを測定した結果、縦方向

(7)

11

(分子の流れ方向) MDと、横方向TDの比が1であり、異方性がないことを確認した。

## 【0034】比較例1

合成例1により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末0.5gをフェノール6g/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン4gの混合溶媒に加え、100℃に加熱したが、芳香族液晶ポリエステル粉末は全く溶解しなかった。

## 【0035】比較例2

合成例1により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末0.5gを1, 3, 5-トリクロロベンゼン9.5gに加え、120℃に加熱したが、芳香族液晶ポリエステル粉末は全く溶解しなかった。

## 【0036】比較例3

合成例1により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末0.5gを2-クロロフェノール9.5gに加え、120℃に加熱したが、芳香族液晶ポリエステル粉末は全く

12

溶解しなかった。

## 【0037】比較例4

合成例1により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末0.5gを4-フルオロフェノール9.5gに加え、120℃に加熱したが、芳香族液晶ポリエステル粉末は全く溶解しなかった。

## 【0038】

【発明の効果】本発明により、取り扱いが容易な溶媒を用いてなる芳香族液晶ポリエステル溶液組成物を提供することができる。本発明の芳香族液晶ポリエステル溶液組成物から得られる芳香族液晶ポリエステルフィルムは、異方性が少なく、かつ芳香族液晶ポリエステルに特徴的な高周波特性、低吸湿性などに優れていることから、半導体パッケージやマザーボード用の多層プリント配線板などの電気・電子部品用途での、応用展開が期待されるものである。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テ-マ-ド' (参考)

// B 2 9 K 67:00

B 2 9 K 67:00

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

Fターム(参考) 4F071 AA43 AA45 AA48 AC11 AH12

AH13 BA02 BB02 BC01

4F205 AA24 AC07 AG01 GA07 GB02

GC06 GN22

4J002 CF061 CF071 CF081 CF181

EJ056 GQ00 GQ01